

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月7日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/064722 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 14/34, C22C 19/00, C22F 1/00, H01L 21/285
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12697
- (22) 国際出願日: 2002年12月4日 (04.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-20928 2002年1月30日 (30.01.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ(NIKKO MATERIALS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都港区愛宕一丁目2番2号 虎ノ門9森ビル3階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡部 岳夫 (OK-ABE, Takeo) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COPPER ALLOY SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING THE TARGET

(54) 発明の名称: 銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを製造する方法

(57) Abstract: A copper-alloy sputtering target most suitable for formation of an interconnection material of a semiconductor device, particularly for formation of a seed layer, characterized in that the target contains 0.4 to 5 wt% of Sn, and the structure of the target does not substantially contain any precipitates, and the resistivity of the target material is  $2.2 \mu\Omega \text{ cm}$  or more. This target enables formation of an interconnection material of a semiconductor device, particularly a uniform seed layer stable during copper electroplating and is excellent in sputtering film forming characteristics. A method for manufacturing such a target is also disclosed.

(57) 要約:

本発明は、半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Snを0.4～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2.2 \mu\Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲットに関し、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを製造する方法を提供する。

## 明 細 書

## 銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを製造する方法

## 技術分野

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを製造する方法に関する。

## 背景技術

従来、半導体素子の配線材料としてA1（比抵抗 $3.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）が使われてきたが、配線の微細化に伴いより抵抗の低い銅配線（比抵抗 $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）が実用化されてきた。

現在の銅配線の形成プロセスとしては、コンタクトホール又は配線溝の凹部にTa/TaNなどの拡散バリア層を形成した後、銅を電気メッキすることが多い。この電気メッキを行うために下地層（シード層）として、銅または銅合金をスパッタ成膜することが一般に行われる。

この下地層の均一な形成は重要であり、下地層が凝集した場合には、電気メッキで銅膜を形成する際に、均一な膜を形成することができない。例えば、配線中にボイド、ヒロックス、断線などの欠陥を形成してしまう場合がある。

また上記のボイド等の欠陥を残さないにしても、この部分で不均一な銅の電着組織を形成してしまうためにエレクトロマイグレーション耐性が低下してしまうという問題が発生する。

この問題を解決するためには、銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることが重要であり、スパッタ成膜特性のすぐれたシード層形成に最適なスパッタリングターゲットが必要となる。

これまで、銅配線材として、銅にいくつか元素を添加して、エレクトロマイグレーション（EM）耐性、耐食性、付着強度等を向上させることが提案されている。例えば、特開平5-311424及び特開平10-60633には、純銅のターゲット又はこれにTi 0.04~0.15wt%添加したターゲットが提案されている。

そして、これらの提案においては、添加元素の均一な分散のために急冷し、又は鑄塊における添加元素の偏析や、鑄造時の引け巣、鑄塊の結晶粒の粗大化を防止するために連続鑄造することが提案されている。

しかし、高純度銅あるいはこれに微量の金属を添加しても、比抵抗が低いという利点はあるが、エレクトロマイグレーションの問題やプロセス上の耐酸化性の問題があって、必ずしも良好な材料と言えない。

特に、最近ではアスペクト比がより高くなっている（アスペクト比4以上）ので、十分な耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有していることが要求されている。

以上から、高純度銅又はこれにいくつか元素を添加した銅合金スパッタリングターゲットの提案がなされているが、従来は必ずしも十分とは言えなかった。

#### 発明の開示

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを製造する方法を提供することを課題とする。

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、適切な量の金属元素を添加することにより、銅電気メッキの際のボイド、ヒロックス、断線などの欠陥の発生を防止することができ、比抵抗が低く、かつ耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有している、安定で均一なシード層を形成できる銅合金スパッタリングターゲットを得ることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

1. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、S nを0. 4～5 w t %含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2. 3 \mu \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
2. S nを0. 5～1 w t %含有することを特徴とする上記1記載の銅合金スパッタリングターゲット
3. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、A lを0. 2～5 w t %含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2. 2 \mu \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
4. A lを0. 5～1 w t %含有することを特徴とする上記3記載の銅合金スパッタリングターゲット
5. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、T iを0. 3～5 w t %含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $9 \mu \Omega \text{ cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
6. T iを0. 5～1 w t %含有することを特徴とする上記5記載の銅合金スパッタリングターゲット
7. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、S n, A l, T iから選んだ少なくとも1成分以上を合計で0. 2～5 w t %含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が熱平衡状態にある同じ組成の銅合金の比抵抗より大きいことを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
8. S n, A l, T iから選んだ少なくとも1成分以上を合計で0. 5～1 w t %含有することを特徴とする上記7記載の銅合金スパッタリングターゲット
9. 合金元素による比抵抗増加分が熱平衡のそれよりも1. 2倍以上の比抵抗であることを特徴とする上記7又は8記載の銅合金スパッタリングターゲット

10. Na、Kがそれぞれ0.5 ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ2 ppm以下、U、Thがそれぞれ1 ppb以下、酸素5 ppm以下、水素2 ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が50 ppm以下であることを特徴とする上記1～9のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット

11. Na、Kがそれぞれ0.1 ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ1 ppm以下、U、Thがそれぞれ1 ppb以下、酸素5 ppm以下、水素2 ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が10 ppm以下であることを特徴とする上記1～9のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット

12. ターゲット材の結晶粒径が50  $\mu\text{m}$ 以下で、場所による平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする上記1～11のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット

13. ターゲット材の合金元素のばらつきが0.2%以内であることを特徴とする上記1～12のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

14. Alを含有する合金の場合、(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以上、Sn及び又はTiを含有する合金の場合、(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする上記1～13のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

15. 真空溶解して得た高純度銅合金インゴットを、熱間鍛造及び又は熱間圧延し、さらに冷間圧延した後、熱処理の際に、水中で銅板に挟み込んで急速冷却を行うことを特徴とする上記1～14のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

### 発明の実施の形態

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、 $\text{Sn}$  0.4～5 wt %、好ましくは $\text{Sn}$  0.5～1 wt %、 $\text{Al}$  0.2～5 wt %、好ましくは $\text{Al}$  0.5～1 wt %、 $\text{Ti}$  0.3～5 wt %、好ましくは $\text{Ti}$  を 0.5～1 wt % を、それぞれ又はこれらから選択した少なくとも1成分以上を合計で 0.2～5 wt % 含有させる。

$\text{Sn}$  0.4～5 wt % を単独に添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は  $2.3 \mu\Omega\text{cm}$  以上であり、 $\text{Al}$  0.2～5 wt % を単独添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は  $2.2 \mu\Omega\text{cm}$  以上であり、 $\text{Ti}$  0.3～5 wt % を単独添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は  $9 \mu\Omega\text{cm}$  以上となる。また、これらを混合添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は  $2.2 \mu\Omega\text{cm}$  以上である。これらは、銅電気メッキの際のシード層形成に適宜選択して使用することができる。

本発明の銅合金スパッタリングターゲットの組織中には、実質的に析出物は存在しないが、上記合金添加量が 0.2 wt % を超えると、ターゲットの製造過程で析出物が発生するようになる。

ターゲット組織中に析出物が存在すると、マトリックス相と析出相との間でスパッタレートが異なるために、パーティクル発生原因となり、これが半導体素子の配線断線などの問題を引き起こす。

特に、このような析出物は、ターゲットの表面近傍ではなく表面からはなれたターゲットの中心部（中央部）に形成されてしまうことが分かった。

したがって、析出物による問題はスパッタリング初期ではなく、ある程度スパッタリングによりターゲットのエロージョンが進行した段階から発生する。すなわち、スパッタリングの途中から、スパッタ膜中への微少なパーティクル混入や、膜組成のミクロ的な不均一が引き起こされる。

もとより、このようなシード膜の不均質部分が通電時に不均質な電場を発生してしまうので銅メッキ膜組織が不均一に微細なものとなってしまうため、エレクトロマイグレーション耐性が低下してしまうので、好ましくないが、初期には発生しないので見逃され易いが、大きな問題である。

このようなことから、ターゲット中の析出物の存在を確認するには、ターゲット表面をXRDや比抵抗値あるいは硬さ等の機械的強度特性を調べるだけでは不十分であり、高分解能SEMにてターゲットの内部まで調査する必要がある。

さらに、本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Na、Kがそれぞれ0.5 ppm以下、好ましくは0.1 ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ2 ppm以下、好ましくは1 ppm以下、U、Thがそれぞれ1 ppb以下、酸素5 ppm以下、水素2 ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が50 ppm以下であることが望ましい。これらの元素は、半導体素子に拡散して汚染する虞がある有害成分となる。

ターゲットの結晶粒径は50  $\mu\text{m}$ 以下で、場所による平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることが好ましい。ターゲットの結晶粒径及び場所による平均粒径のばらつきは、膜厚均一性に影響を与える。

また、ターゲット材の合金元素のばらつきが大きい場合には、ターゲット材の特性値が変わり半導体素子の配線材、特にシード層の比抵抗が変化するので、ばらつきを0.2%以内とすることが望ましい。

さらに、結晶の配向性も膜厚均一性に影響を与える。一般にはランダムである方が良いと思われるが、添加元素の種類によって特定の結晶配向を持ちかつそのばらつきが一定の範囲である場合に、さらに膜厚均一性に優れている。

すなわち、Alを含有する合金の場合には(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以上であること、またSn及び又はTiを含有する合金の場合には(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であること。そして、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内である場合に、膜厚分布分散 $\sigma$ は1.5%以下となり、膜厚均一性に優れた銅合金スパッタリングターゲットを得ることができる。

さらに、ターゲット製造に際しては、ある程度の厚さで均質化熱処理した後、水冷する際に、水中で銅板などの熱容量の大きい金属で挟み込んで、表面に蒸気層を発生させず、冷却効果を高めることが重要である。蒸気層が形成されると冷却効果が著しく低下するからである。

#### 実施例及び比較例

次に、実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、請求の範囲に記載される技術思想に基づく変形及び他の実施例は、当然本発明に含まれる。

##### (実施例 1-1)

電気銅（純度 99.95%）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999%とした。これに、Sn（純度 99.9999%）1.0wt%を添加して、真空溶解し1.0wt%のSnを含有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

このインゴットを400°Cに加熱し、熱間鍛造により $\phi 190 \times 40$  tとした。さらに、400°Cに加熱し $\phi 265 \times 20$  tまで圧延した。この後、冷間圧延により $\phi 360 \times 10$  tまで圧延し、熱処理を500°Cで1時間行い、水中で銅板に挟み込むようにして急速冷却した。

これをさらに、機械加工により直径13インチ、厚さ7mmの円盤状に仕上げてターゲットとした。

##### (実施例 1-2)

電気銅（純度 99.95%）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999%とした。これに、Sn（純度 99.9999%）0.5wt%を添加して、真空溶解し0.5wt%のSnを含有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

他の条件は、実施例 1-1 と同様にして0.5wt%のSn含有銅合金ターゲットを作製した。



## (比較例 1-1)

実施例 1-1 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 1-1 と同様である。これによって、1.0 wt % の Sn 含有銅合金ターゲットを作製した。

## (比較例 1-2)

実施例 1-2 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 1-2 と同様である。これによって、0.5 wt % の Sn 含有銅合金ターゲットを作製した。

## (実施例 2-1)

電気銅（純度 99.95 %）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999 % とした。これに、Al（純度 99.9999 %）1.0 wt % 添加して真空溶解し、1.0 wt % の Al を含有量有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

このインゴットを 400 °C に加熱し熱間鍛造により  $\phi 190 \times 40$  t とした。さらに、400 °C に加熱し  $\phi 265 \times 20$  t まで圧延した。

この後冷間圧延により  $\phi 360 \times 10$  t まで圧延し、熱処理を 500 °C で 1 時間行い銅板に挟み込むようにして急速冷却した。これをさらに、機械加工により直径 13 インチ、厚さ 7 mm の円盤状に仕上げてターゲットとした。

## (実施例 2-2)

電気銅（純度 99.95 %）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999 % とした。これに、Al（純度 99.9999 %）0.5 wt % を添加して、真空溶解し 0.5 wt % の Al を含有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

他の条件は、実施例 2-1 と同様にして 0.5 wt % の Al 含有銅合金ターゲットを作製した。

## (比較例 2-1)

実施例 2-1 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 2-1 と同様である。これによって、1.0 wt % の Al 含有銅合金ターゲットを作製した。

(比較例 2 - 2)

実施例 2 - 2 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 2 - 2 と同様である。これによって、0.5 wt % の Al 含有銅合金ターゲットを作製した。

(実施例 3 - 1)

電気銅（純度 99.95 %）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999 % とした。これに、Ti（純度 99.9999 %）を添加して真空溶解し、1.0 wt % の Ti を含有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

このインゴットを 400 ° C に加熱し熱間鍛造により  $\phi 190 \times 40$  t とした。さらに、これを 400 ° C に加熱し  $\phi 265 \times 20$  t まで圧延した。この後、冷間圧延により、 $\phi 360 \times 10$  t まで圧延し、熱処理を 500 ° C で 1 時間行い、水中で銅板に挟み込むようにして急速冷却した。

これをさらに、機械加工により直径 13 インチ、厚さ 7 mm の円盤状に仕上げてターゲットとした。

(実施例 3 - 2)

電気銅（純度 99.95 %）を硝酸酸性浴中で陽極と陰極を隔膜で区別し電解精製を行い純度 99.9999 % とした。これに、Ti（純度 99.9999 %）0.5 wt % を添加して、真空溶解し 0.5 wt % の Ti を含有する高純度銅合金インゴット（ $\phi 160 \times 60$  t）を作製した。

他の条件は、実施例 4 - 1 と同様にして 0.5 wt % の Ti 含有銅合金ターゲットを作製した。

(比較例 3 - 1)

実施例 3 - 1 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 3 - 1 と同様である。これによって、1.0 wt % の Ti 含有銅合金ターゲットを作製した。

(比較例 3 - 2)

実施例 3 - 2 と同様の材料について、熱処理を 500 度で 1 時間行ってから、炉中で冷却した。他の条件は実施例 3 - 2 と同様である。これによって、0.5 wt % の Ti 含有銅合金ターゲットを作製した。

(実施例1-1～実施例3-2及び比較例1-1～比較例3-2の評価結果)

以上の、実施例1-1～実施例3-2及び比較例1-1～比較例3-2で作製したターゲットについて、比抵抗( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )、析出物の観察、結晶粒径、ばらつき、ボイドの有無、ヒロックス、断線の測定、観察、調査等を行った。その結果を表1に示す。また、ターゲットの不純物の分析結果を表2に示す。

なお、結晶粒径はJIS H0501に規定される切断法により、ばらつきは放射状にターゲットのスパッタ面を17点(中央と、1/2Rを8点、Rを8点)測定して算出した。また、高分解能SEMにて析出物の存在を調査した。

比抵抗は、4端子法でターゲットの上面、下面、中間面で各17点を測定して算出した。EM特性評価に関しては、配線幅 $0.2\mu\text{m}$ 、深さ $0.8\mu\text{m}$ の配線溝にTa/TaN拡散バリアを成膜後、上記の各種ターゲットにて、 $500\text{\AA}$ (平坦な基板上での成膜膜厚)の銅合金シード膜を形成した。その後、含燐銅をアノードとして電気メッキ法にて銅膜を埋め込み、CMP法により上部の余剰膜を除去した。その後Arガス雰囲気中 $400^\circ\text{C}$ でアニールしてから、配線網に電流密度10の12乗/アンペアの電流を1時間ながしてエレクトロマイグレーション(EM)耐性として配線中のボイドやヒロックスの有無について観察した。

また、実施例1-1及び実施例1-2に対応する(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ を表3に、実施例2-1及び実施例2-2に対応する同比 $I(111)/I(200)$ を表4に、実施例3-1及び実施例3-2に対応する同比 $I(111)/I(200)$ を表5に、それぞれ示す。

さらに、これらのX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ が膜厚分布に及ぼす影響を(膜厚分布分散 $\sigma(\%)$ )表6に示す。この場合、スパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきがいずれも $\pm 30\%$ 以内であった。

対比として、比較例1-1～比較例3-4を示す。比較例2-3、2-4は最終熱処理を行わないターゲット、比較例1-3、1-4、3-3、3-4は、熱処理温度を $750^\circ\text{C} \times 1$ 時間とした場合である。

1 1

表 1

	ターゲット	比抵抗 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	析出物	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	バラッキ ( $\pm\%$ )	ポイド 有無	ヒロツク 有無	断線
実施例1-1	Cu+1.0%Sn	3.3	観察されず	23	15	無し	無し	無し
比較例1-1	Cu+1.0%Sn	2.7	微少析出物	68	26	有り	有り	無し
実施例1-2	Cu+0.5%Sn	2.5	観察されず	22	11	無し	無し	無し
比較例1-2	Cu+0.5%Sn	2.1	微少析出物	48	12	有り	有り	有り
実施例2-1	Cu+1.0%Al	4.3	観察されず	39	11	無し	無し	無し
比較例2-1	Cu+1.0%Al	3.8	微少析出物	85	34	有り	有り	無し
実施例2-2	Cu+0.5%Al	2.8	観察されず	45	19	無し	無し	無し
比較例2-2	Cu+0.5%Al	2.2	微少析出物	95	42	有り	有り	無し
実施例3-1	Cu+1.0%Ti	15.1	観察されず	29	13	無し	無し	無し
比較例3-1	Cu+1.0%Ti	12.6	微少析出物	58	18	有り	有り	有り
実施例3-2	Cu+0.5%Ti	13.2	観察されず	36	9	無し	無し	無し
比較例3-2	Cu+0.5%Ti	10.5	微少析出物	41	26	有り	有り	無し

1 2

表 2

	実施例1-1	比較例1-1	実施例1-2	比較例1-2	実施例2-1	比較例2-1
Sn	—	—	—	—	0.01	0.01
Al	0.03	0.03	0.02	0.02	—	—
Ti	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
Fe	0.08	0.08	0.09	0.09	0.02	0.02
Ni	0.06	0.06	0.05	0.05	0.008	0.008
Cr	0.04	0.04	0.04	0.04	0.005	0.005
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005
C	10	10	8	8	10	10
O	10	10	7	7	10	10
H	1	1	1	1	1	1
Ag	0.27	0.27	0.23	0.23	0.3	0.3
Zr	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01	0.01
Hf	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
U	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Th	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

	実施例2-2	比較例2-2	実施例3-1	比較例3-1	実施例3-2	比較例3-2
Sn	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
Al	—	—	0.13	0.13	0.11	0.11
Ti	0.01	0.01	—	—	—	—
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe	0.03	0.03	0.1	0.1	0.1	0.1
Ni	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.05
Cr	0.004	0.004	0.03	0.03	0.01	0.01
Ca	0.003	0.003	0.05	0.05	0.03	0.03
C	9	9	10	10	8	8
O	8	8	10	10	9	9
H	1	1	1	1	1	1
Ag	0.23	0.23	0.33	0.33	0.22	0.22
Zr	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Hf	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
U	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Th	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

1 3

表 3

Cu-1wt%Sn(実施例1-1に対応)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(111)	3602	3121	1782	2866	2866	2866	2866	2866	2866
(200)	1915	1469	1347	1538	1538	1538	1538	1538	1538
(220)	591	727	1024	587	587	587	587	587	587
(311)	794	725	728	680	680	680	680	680	680
(111)/(200)	1.88	2.12	1.32	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86

Cu-0.5wt%Sn(実施例1-2に対応)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(111)	3510	2960	1586	2768	2709	2814	2696	2812	2613
(200)	1924	1528	1354	1643	1647	1598	1637	1635	1621
(220)	623	745	1031	602	601	587	587	560	593
(311)	814	702	701	667	690	683	677	680	653
(111)/(200)	1.82	1.94	1.17	1.68	1.64	1.76	1.65	1.72	1.61

1 4

表 4

Cu-0.5wt%A(実施例2-1に対応)

	1	2	3	4	4	4	4	4	4
(111)	21421	16109	17788	24298	24298	24298	24298	24298	24298
(200)	9024	8697	7570	8466	8466	8466	8466	8466	8466
(220)	3107	5249	3713	2850	2850	2850	2850	2850	2850
(311)	3970	3266	3690	3700	3700	3700	3700	3700	3700
(111)/(200)	2.37	1.85	2.35	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87

Cu-1wt%A(実施例2-2に対応)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(111)	29341	27830	26552	30444	22078	25913	25215	26319	31025
(200)	12085	11620	11271	12027	13537	12550	13131	11388	12027
(220)	10458	11330	14816	9528	15687	14176	14525	14467	9703
(311)	6217	7321	5520	6101	6798	5403	5229	5926	5345
(111)/(200)	2.43	2.40	2.36	2.53	1.63	2.06	1.92	2.31	2.58

1 5

表 5

Cu-1wt%Ti(実施例3-1に対応)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(111)	2466	3184	1548	2786	2963	3022	1638	2677	2997
(200)	1757	1652	1123	1780	1866	1542	1213	1643	1466
(220)	690	520	1129	513	613	513	544	498	533
(311)	666	709	586	684	658	684	711	644	703
(111)/(200)	1.40	1.93	1.38	1.57	1.59	1.96	1.35	1.63	2.04

Cu-0.5wt%Ti(実施例3-2に対応)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(111)	2176	3140	1505	2671	2666	2863	1335	2401	2939
(200)	1770	1689	1157	1847	1873	1552	1274	1672	1474
(220)	713	528	1125	512	632	514	546	460	534
(311)	635	720	585	694	672	685	680	641	703
(111)/(200)	1.23	1.86	1.30	1.45	1.42	1.85	1.05	1.44	1.99



表 6

Cu-Sn	実施例1-1	実施例1-2	比較例1-3	比較例1-4
(111)/(200)	1.83	1.67	2.35	3.56
膜厚分布分散 $\sigma$ (%)	1.5	1.1	1.7	1.9

Cu-Al	実施例2-1	実施例2-2	比較例2-3	比較例2-4
(111)/(200)	2.64	2.25	1.73	1.21
膜厚分布分散 $\sigma$ (%)	1.3	1.4	1.8	2.6

Cu-Ti	実施例3-1	実施例3-2	比較例3-3	比較例3-4
(111)/(200)	1.65	1.51	2.74	3.46
膜厚分布分散 $\sigma$ (%)	1.2	1	1.8	2.3

上記表1から明らかなように、本実施例1-1～実施例3-2については、析出物は観察されず、結晶粒径は $50\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、ばらつきは少なく、ポイド及びヒロックの発生もなく、さらに断線も無かった。

これに対し、比較例1-1～比較例3-2については、析出物が観察され、結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きく、ポイド及びヒロックの発生があり、さらに断線も存在するというように、いずれも本実施例1-1～実施例3-2に比べ悪い結果となった。

また、表3～表6に示すように、Alを含有する合金の場合に(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以上である場合、またSn及び又はTiを含有する合金の場合に(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下である場合において、膜厚分布分散 $\sigma$ は1.5%以下となり、膜厚均一性に優れた銅合金スパッタリングターゲットを得ることができた。これに対して、比較例1-3、1-4、2-3、2-4、3-3、3-4では、いずれも $\sigma$ が1.5%を超え、均一性に劣る結果となった。

以上から、本発明の銅合金スパッタリングターゲットの特性が良好であることが分かる。

#### 発明の効果

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、銅電気メッキの際のポイド、ヒロック、断線などの欠陥の発生を防止することができ、比抵抗が低く、かつ耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有しており、安定で均一なシード層を形成できるという優れた効果を有する。

## 請 求 の 範 囲

1. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Snを0.4～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2.3\mu\Omega\text{cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. Snを0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の銅合金スパッタリングターゲット。
3. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Alを0.2～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2.2\mu\Omega\text{cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
4. Alを0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載の銅合金スパッタリングターゲット。
5. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Tiを0.3～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $9\mu\Omega\text{cm}$ 以上であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
6. Tiを0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第5項記載の銅合金スパッタリングターゲット。
7. 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Sn, Al, Tiから選んだ少なくとも1成分以上を合計で0.2～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が熱平衡状態にある同じ組成の銅合金の比抵抗より大きいことを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
8. Sn, Al, Tiから選んだ少なくとも1成分以上を合計で0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第7項記載の銅合金スパッタリングターゲット。

9. 合金元素による比抵抗増加分が熱平衡のそれよりも1.2倍以上の比抵抗であることを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の銅合金スパッタリングターゲット。

10. Na、Kがそれぞれ0.5ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ2ppm以下、U、Thがそれぞれ1ppb以下、酸素5ppm以下、水素2ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が50ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

11. Na、Kがそれぞれ0.1ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ1ppm以下、U、Thがそれぞれ1ppb以下、酸素5ppm以下、水素2ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が10ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

12. ターゲット材の結晶粒径が50 $\mu$ m以下で、場所による平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第11項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

13. ターゲット材の合金元素のばらつきが0.2%以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

14. Alを含有する合金の場合、(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以上、Sn及び又はTiを含有する合金の場合、(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

15. 真空溶解して得た高純度銅合金インゴットを、熱間鍛造及び又は熱間圧延し、さらに冷間圧延した後、熱処理の際に、水中で銅板に挟み込んで急速冷却を行うことを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲットの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/12697

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C23C14/34, C22C19/00, 19/01, 19/02, C22F1/00, H01L21/285  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C23C14/00-14/58, C22C19/00, 19/01, 19/02, C22F1/00, H01L21/285  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JOIS [(DOGOKIN+copper(w)alloy+TAGETTO+target)*(KYUREI+quench)] (in Japanese and English)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-239836 A (Japan Energy Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; Par. Nos. [0012], [0013], [0028] (Family: none)	1-15
Y	JP 49-23127 A (Canon Inc.), 01 March, 1974 (01.03.74), Claims; page 3, upper left column, line 19 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-15
A	JP 2002-75995 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full description (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 March, 2003 (11.03.03)		Date of mailing of the international search report 25 March, 2003 (25.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office  Facsimile No.		Authorized officer  Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22C19/00, C22F1/00  
H01L21/285

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C14/00-14/58, C22C19/00, C22F1/00,  
H01L21/285

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS [ (銅合金+copper(w)alloy+ターゲット+target) \* (急冷+quench) ]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-239836 A (株式会社ジャパンエナジー) 2000.09.05, 特許請求の範囲, 段落番号12, 13, 28 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P 49-23127 A (キャノン株式会社) 1974.03.01, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第19行- 右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機



4G

9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-75995 A (松下電器産業株式会社) 2002.03.15, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-15